



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000159875 A**(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. Cl.

**C08G 63/85****C08K 5/057****C08L 67/02**(21) Application number: **10340171**(22) Date of filing: **30.11.98**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**(72) Inventor: **KIDAI OSAMU  
SETO TAKATOSHI  
HAMANO TOSHIYUKI  
ONO YASUSHI**(54) **POLYPROPYLENE TEREPHTHALATE**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polypropylene terephthalate having improved heat stability, hydrolysis resistance, and hue by selecting a polypropylene terephthalate having a specified terminal vinyl content and a specified intrinsic viscosity.

**SOLUTION:** This polypropylene terephthalate is a Ti-containing one satisfying the relationships:  $R1A/R1B > 1.05$  and  $r1A/r1B > 1.05$  (wherein  $R1A$  and  $r1A$  correspond to  $R1$  and  $r1$  of a PBN synthesized by using a Ti-containing composite catalyst; and  $R1B$  and  $r1B$  correspond to  $R1$  and  $r1$  of a PBN synthesized by using a

Ti catalyst in the same molar concentration as in the composite catalyst, provided that  $R1$  is the ratio of the jump height at the K absorption edge of Ti to the intensity of the main peak among the pre-edge peaks near 4.965-4.972 keV in the vicinity of the K absorption edge, and  $r1$  is the ratio of the jump height at the K absorption edge of Ti to the difference between the maximum and minimum slopes of the main peak in a spectrum left after subtracting the background from the X-ray absorption near-edge structure in an X-ray absorption fine structure analysis of Ti) and featured by a terminal vinyl content of 10 eq/t or below and an intrinsic viscosity  $IV \geq 0.6$ .

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159875

(P2000-159875A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 63/85		C 0 8 G 63/85	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/057		C 0 8 K 5/057	4 J 0 2 9
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-340171

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 木代 修

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 瀬戸 孝俊

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100068065

弁理士 長谷川 一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンテレフタレート

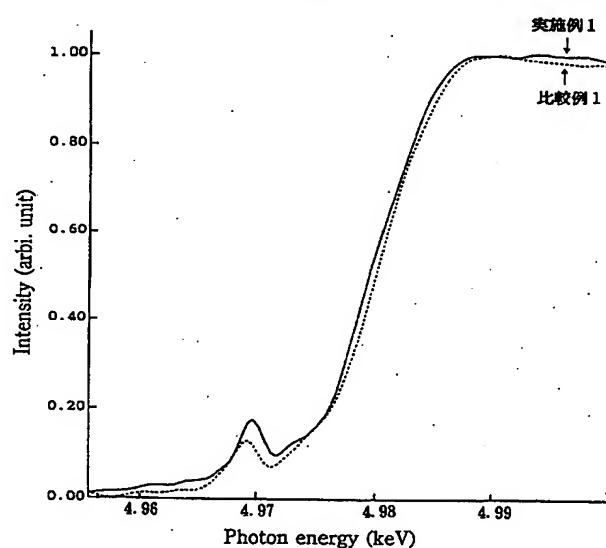
## (57) 【要約】

【課題】 熱安定性、耐加水分解性、色調が良好で、かつ固相重合速度が高いポリプロピレンテレフタレート及びそれを固相重合する高品位ポリプロピレンテレフタレートの製造方法を提供する。

【解決手段】 (A)、(B)並びに(C)の特性を有するポリプロピレンテレフタレート (P T T)、該P T Tを固相重合する高品位P T Tの製造方法。

(A) P T TのX線吸収微細構造解析 (XAFS) のX線近吸収端構造 (XANES) のスペクトルから定義される特定状態のT i、即ちT iの近傍に存在する原子との配置が特定の状態にあるT iを含有すること、(B) 末端ビニル基が10eq/トン未満であること、(C) 固有粘度はI V $\geq$ 0.6であること。

図-1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)及び(C)で表される特性を有することを特徴とするTi含有ポリプロピレンテレフタレート。

(A) TiのX線吸収微細構造解析(XAFS)のX線近吸収端構造(XANES)のバックグラウンドを差し引いた後のスペクトルにおいて、TiのK吸収端のジャンプ高さに対する、該吸収端近傍の4.965~4.972keV付近のプリエッジピークのうちの主ピークの強度の割合を $R_1$ とし、且つTiのK吸収端のジャンプ高さに対する該主ピークの最大傾きと最小傾きの差を $r_1$ として表し、Ti含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1A}$ と $r_{1A}$ とし、該複合触媒と同じモル濃度のTi単独触媒CB(CAがTiを含む複数種の添加型触媒の場合、その中のTi単独触媒を指し、また、CAがTiから成る他金属との複合化合物の場合、その複合化合物を合成するために使用したTi単独金属の化合物を指す。)で合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1B}$ と $r_{1B}$ とした場合、式(1)及び(2)のいずれかの関係を満たす $R_{1A}$ と $r_{1A}$ を呈する、

$$【数1】 R_{1A}/R_{1B} > 1.05 \quad (1)$$

$$r_{1A}/r_{1B} > 1.05 \quad (2)$$

(B) 末端ビニル基が10eq/トン未満である、

(C) 固有粘度は $IV \geq 0.6$ である。

【請求項2】 下記(a)、(b)及び(c)で表される特性を有することを特徴とするTi含有ポリプロピレンテレフタレート。

(a) TiのX線吸収微細構造解析(XAFS)のX線近吸収端構造(XANES)のスペクトルにおいて、バックグラウンドを差し引き1階微分したとき、4.977~4.983keV付近の最大ピークのエネルギー値 $E_0$ (TiのK吸収端のエネルギー値)につき、Ti含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0A}$ とし、該複合触媒と同じモル濃度のTi単独触媒CBで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0B}$ とした場合、 $E_{0A} < E_{0B} - 0.8$ (eV)なる関係を有する $E_{0A}$ を与える、

(b) 末端ビニル基が10eq/トン未満である、

(c) 固有粘度は $IV \geq 0.6$ である。

(本請求項中のCA及びCBは、請求項1におけるものと同義である)。

【請求項3】 請求項1及び2のいずれか一項に記載のポリプロピレンテレフタレートを用いて180℃~230℃で固相重合を行うことを特徴とする高品位ポリプロピレンテレフタレートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なポリプロピレンテレフタレート(以下、PTTと称することもある)

及びそのPTTを用いて固相重合により高品位PTTを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンテレフタレートは、機械物性、電気特性、成形性に優れたバランスのとれた樹脂であり、結晶化速度が高く、かつ $T_g$ が高いため、エンジニアリングプラスチックとして今後、有望と期待されているポリマーであり、その成形品は、コネクター、コイルボビン等の電気・電子部品及びディストリビューターキャップ等の自動車部品として大きな市場が期待されている。また、結晶化速度が高いために2軸延伸フィルムだけでなく、単なる1軸延伸フィルムにも期待がされている材料である。

【0003】 しかしながら、PTTはその分子構造上、熱安定性が十分ではなく、特にチタン化合物が存在すると、分解反応が促進し、末端 $COOH$ 基の濃度が増大し、そのため耐加水分解性が悪化すると共に、着色等の色調も低下し、末端ビニル基も増大し、そのため固相重合性が低いという問題もあった。また、熱安定性に劣るため、成形時の熱に起因して成形後の製品の末端 $COOH$ 基の増加が大きく、そのため、製品の耐加水分解性が更に劣るという問題があった。加えて成形後の分子量の低下も激しく、そのため力学特性が更に悪化するという問題もあった。

【0004】 耐加水分解性や熱安定性、更には色調を改良するため、例えば、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の場合、特公昭57-85818号公報、特開平5-230201号公報には、次亜磷酸塩等を用いる方法が提案されている。これらの方法によると、耐加水分解性、熱安定性更には色調をある程度改良できるものの、熔融重合速度の低下を生じると共に、固相重合性に対しても触媒活性を低下させるために固相重合速度が低下し、生産性をダウンさせるという問題があった。しかも末端 $COOH$ 基も増大するので、固相重合性の低下に一層拍車をかける結果となっていた。また、熔融重合性を高めるために、重合温度を高めると、末端ビニル基が増大し、固相重合性を更に低下させてしまうという問題があった。

【0005】 一般に、1,3-プロパンジオールを主とするグリコール成分と、ジメチルテレフタレートと主とする二官能性カルボン酸の低級アルキルエステル成分及び/又はテレフタル酸を主とする二官能性カルボン酸とを反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重合触媒としてチタン化合物を用いることは知られている(例えば、特開昭51-142098号公報、特開昭51-140992号公報等がある。)。しかし、この触媒は重合活性が高くなく、且つ副反応が活発に起こるためか、高重合体の製造が困難であった。加えて、副反応としての末端 $COOH$ 基の増大、末端ビニル基の増大が起こるために、固相重合速度は低下するので、高分子量化

の点だけでなく、低ガス化や低オリゴマー化の点でも、必ずしも十分満足できる方法ではなかった。PBTに関し、本発明者等は、先にXAFSを用いて良好なPBTを提案した（特開平8-41182号）が、本発明はこれとは対象とするポリエステルが相違し、且つXAFSに係わる規定要素を異にする。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱安定性や耐加水分解性、特に成形時に末端COOH基の増大を生ずることなく成形後の製品の熱安定性、耐加水分解性に優れ、色調も良好で、かつ固相重合速度が高いポリプロピレンテレフタレートを提供すること並びに該ポリプロピレンテレフタレートを用いて固相重合を行なうことよる低ガス化や低オリゴマー化に優れ、更に耐加水分解性の向上した高品位ポリプロピレンテレフタレートの製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その第1の要旨は、下記(A)、(B)及び(C)で表される特性を有する

20 T i含有ポリプロピレンテレフタレートに存する。  
(A) T iのX線吸収微細構造解析(XAFS)のX線近吸収端構造(XANES)のバックグラウンドを差し引いた後のスペクトルにおいて、T iのK吸収端のジャンプ高さに対する、該吸収端近傍の4.965~4.972keV付近のプリエッジピークのうちの主ピークの強度の割合を $R_1$ とし、且つT iのK吸収端のジャンプ高さに対する該主ピークの最大傾きと最小傾きの差を $r_1$ として表し、T i含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1A}$ と $r_{1A}$ とし、該複合触媒と同じモル濃度のT i単独触媒CB  
(CAがT iを含む複数種の添加型触媒の場合、その中のT i単独触媒を指し、また、CAがT iから成る他金属との複合物の場合、その複合物を合成するために使用したT i単独金属の化合物を指す。)で合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1B}$ と $r_{1B}$ とした場合、式(1)及び(2)のいずれかの関係を満たす $R_{1A}$ と $r_{1A}$ を呈する、

$$\text{【数1】 } R_{1A}/R_{1B} > 1.05 \quad (1)$$

$$r_{1A}/r_{1B} > 1.05 \quad (2)$$

(B) 末端ビニル基が10eq/トン未満である、

(C) 固有粘度は $IV \geq 0.6$ である。

【0008】本発明の第2要旨は、下記(a)、(b)及び(c)で表される特性を有することを特徴とするT i含有ポリプロピレンテレフタレートに存する。

(a) T iのX線吸収微細構造解析(XAFS)のX線近吸収端構造(XANES)のスペクトルにおいて、バックグラウンドを差し引き1階微分したとき、4.977~4.983keV付近の最大ピークのエネルギー

値 $E_0$ (T iのK吸収端のエネルギー値)につき、T i含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0A}$ とし、該複合触媒と同じモル濃度のT i単独触媒CBで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0B}$ とした場合、 $E_{0A} < E_{0B} - 0.8$ (eV)なる関係を有する $E_{0A}$ を与える、

(b) 末端ビニル基が10eq/トン未満である、

(c) 固有粘度は $IV \geq 0.6$ である。

(尚、CA及びCBは、前記におけるものと同義である)。

【0009】本発明の第3の要旨は、前記第1及び第2の要旨のいずれかに記載のポリプロピレンテレフタレートを用いて180℃~230℃で固相重合を行うことを特徴とする高品位ポリプロピレンテレフタレートの製造方法である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明につき詳細に説明する。本発明のポリプロピレンテレフタレートは、特定の状態の、換言すれば、T iの近傍に存在する他の原子との配置が特定の状態であるT iを含有し、かつ、末端ビニル基が10eq/トン未満で、固有粘度が $IV \geq 0.6$ であることを特徴とする。本発明のこのT i含有ポリプロピレンテレフタレートは特性として、第一にそのX線吸収端微細構造解析(XAFS:X-ray Absorption fine structure)のX線近吸収端構造(XANES:X-ray Absorption Near-Edge Structure)のバックグラウンドを差し引いたスペクトルにおいて、T iのK吸収端のジャンプ高さに対する、該吸収端近傍の4.965~4.972keV付近のプリエッジピークのうちの主ピークの強度の割合を $R_1$ とし、T iのK吸収端のジャンプ高さに対する該主ピークの最大傾きと最小傾きの差を $r_1$ とし、T i含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1A}$ と $r_{1A}$ とし、該複合触媒と同じT iモル濃度のT i単独触媒CBで合成したポリプロピレンテレフタレートの $R_1$ と $r_1$ をそれぞれ $R_{1B}$ と $r_{1B}$ とする場合、式(1): $R_{1A}/R_{1B} > 1.05$ 、及び式(2): $r_{1A}/r_{1B} > 1.05$ のいずれかの関係を満たす $R_{1A}$ と $r_{1A}$ を与えるものである。

【0011】又、本発明のT i含有ポリプロピレンテレフタレートの第二の特性は、そのX線吸収端微細構造解析(XAFS)のX線近吸収端構造(XANES)のバックグラウンドを差し引いたスペクトルの微分形で、4.977~4.983keV付近の最大ピークのエネルギー値 $E_0$ (T iのK吸収端のエネルギー値)に関し、T i含有複合触媒CAで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0A}$ とし、該複合触媒と同じモル濃度のT i単独触媒CBで合成したポリプロピレンテレフタレートの $E_0$ を $E_{0B}$ とする場合、 $E_{0A} < E_{0B} - 0.8$ (eV)なる関係を有する $E_{0A}$ を与えるものである。そして、本発明のP T Tはこれらの両特性を兼ね備える

ことも出来る。但し、上記の $C_B$ とは、 $C_A$ が $Ti$ を含む複数種の添加型触媒の場合、その中の $Ti$ 単独触媒を指し、また、 $C_A$ が $Ti$ から成る他金属との複合化合物の場合、その複合化合物を合成するために使用した $Ti$ 単独金属の化合物を指す。例えば、 $C_A$ がテトラブチルチタネート／酢酸マグネシウム触媒の場合、 $C_B$ はテトラブチルチタネートである。

【0012】XAFSのXANESスペクトルに見られる本ブリエッジピークは、 $Ti$ の $1s$ から $3d$ 軌道への遷移過程に帰属され、 $Ti$ 元素近傍に配位・結合する原子の点対称なオクタヘドラル構造が歪み、異なる配位構造に変化する時、その強度が強くなる（Journal of Non-Crystalline Solids, 81 (1986) 201、その他）。すなわち、このブリエッジピークの強度はその変化の程度を表す。本発明のPTT製造用の $Ti$ 触媒は、 $Ti$ 触媒のオクタヘドラルの完全対称な配位・結合構造を崩し、反応中、反応原料の分子が $Ti$ 原子と相互作用できるような主反応の特定活性サイトを生じやすくする特定の構造を実現したものである。 $Ti$ 単独金属の化合物のみを触媒とした $Ti$ の配位・結合構造に対し、それよりもさらに点対称なオクタヘドラル性から逸脱した構造、すなわち、本ブリエッジピーク（ $4.965 \sim 4.972$  keV付近の主ピーク）の強度が $Ti$ 単独触媒のものより大きい触媒構造をもつ状態が、重合活性が高く、固有粘度や固相重合性が改善された高分子を実現するのである。該主ピークは、強度が大きくなると、その最大傾きと最小傾きの差が大きくなる傾向を持ち、この差で強度を比較すると分かりやすいことがある。

【0013】更に又、本発明においては、 $Ti$ の特定サイト上の強い酸性質を抑制し、不要な副生物の生成を抑えることができる。不要な副生物としては、末端ヒドロキシプロピル基の種々の分解反応によるアリルアルコールの生成や末端ビニル基の生成、及びエステル基の分解反応によるカルボキシル基の生成等がある。この $Ti$ の特定の酸塩基性に関わる $Ti$ の電子状態がXAFSのXANES領域に表されている。 $Ti$ 含有ポリプロピレンテレフタレートにおいては、 $4.977 \sim 4.983$  keV領域に $Ti$ のK吸収端ジャンプが存在するが、この吸収端のエネルギー値（このスペクトルからバックグラウンドを差し引いた後の微分形の最大ピークエネルギー値） $E_0$ が、低エネルギー側にシフトする時、 $Ti$ の電子密度が増大しているという情報が得られる。このように、 $E_0$ の低エネルギー側へのシフトは、 $Ti$ の電子密度の増大、 $Ti$ サイトの酸性質の抑制度を示す。

【0014】本発明は、 $Ti$ 単独触媒系に比べ $Ti$ サイトの酸性質がどの程度抑制されているかを表す尺度である $E_{0B} - E_{0A}$ （但し、 $E_{0B}$ は $Ti$ 単独触媒系PTTポリマーの $E_0$ ）が $0.8$  eVを超えるような $E_{0A}$ を持つ $Ti$ 含有ポリプロピレンテレフタレートが、不要な副生物が抑制された良好な重合活性を有し、その結果として固

相重合性、耐加水分解性、熱安定性、色調等が良好であるとの知見に基づくものである。

【0015】本発明のPTTは、前記定義における $R_{1A}$ と $r_{1A}$ が前記式（1）及び／又は（2）を充たすが、好ましいPTTは、その $R_{1A}$ については、 $Ti$ 単独触媒の時の $R_1$ 、即ち $R_{1B}$ に対する比が $1.05$ を超えるもの、より好ましくは $1.1$ を超えるもの、さらに好ましくは $1.2$ を超えるものであり、 $r_{1A}$ については、 $Ti$ 単独触媒の時の $r_1$ 、即ち $r_{1B}$ に対する比が $1.05$ を超えるもの、より好ましくは $1.1$ を超えるもの、さらに好ましくは $1.2$ を超えるものである。 $E_{0A}$ については、 $Ti$ 単独触媒の時の $E_0$ 即ち $E_{0B}$ との差（ $E_{0B} - E_{0A}$ ）が $0.8$  eVを超えるもの、より好ましくは $1.0$  eVを超えるもの、さらに好ましくは $1.3$  eVを超えるものである。

【0016】上述した特定の状態のチタンは重合時に用いられた特定の触媒系から生じるものであり、こうした状態のチタンを有する本発明PTTは、特定の $Ti$ 系触媒が $Ti$ 単独系触媒に比較して重合工程での重合活性を向上させると共に、分解反応を抑制し末端 $COOH$ 基の副生を防ぐので、 $Ti$ 単独系触媒からのPTTに比べ熱安定性が向上し、耐加水分解性及び固相重合性に優れている。更に、本発明PTTは熱安定性に優れているために、成形時にも熱による分子量の低下や末端 $COOH$ 基の増大度合いが低く、その結果、製品の力学特性や耐加水分解性の低下を招く度合いが少ない。

【0017】本発明の特定 $Ti$ 触媒系から得られたPTTは、その特定のチタンの分解反応の抑制によって、末端ビニル基、末端 $COOH$ 基が少なく、色調が良好な上に、その特定チタンが重合工程での重合活性を向上し優れた熔融重合性を呈すると共に、生成したPTTの末端ビニル基、更には末端 $COOH$ 基が少ないために、固相重合性にも優れているのである。本発明PTTの末端ビニル基は、通常 $10$  eq/トン未満である。

【0018】末端ビニル基が $10$  eq/トン未満であれば、熱安定性にすぐれ、耐加水分解性及び固相重合性に優れる。好ましくは、末端ビニル基は $8$  eq/トン以下、さらに好ましくは、末端ビニル基は $6$  eq/トン以下、最も好ましくは $4$  eq/トン以下である。末端ビニル基が $10$  eq/トン以上であれば、熱安定性及び耐加水分解性のいずれも劣り、固相重合性も低い。

【0019】固有粘度 $IV$ は機械的強度の点から通常 $IV \geq 0.6$ であり、成形性も考慮すると $0.75 \leq IV \leq 1.6$ が好ましく、より好ましくは $0.75 \leq IV \leq 1.4$ である。本発明のPTTにおいては、末端 $COOH$ 基数は平均して $40$  eq/トン以下、好ましくは、 $30$  eq/トン以下、更に好ましくは、 $23$  eq/トン以下、最も好ましくは、 $15$  eq/トン以下である。末端 $COOH$ 基数が少なくなると共に、耐加水分解性、熱安定性が向上するし、また固相重合性も向上する。

【0020】色調については、 $b \leq 0$  が好ましく、更に好ましくは  $b \leq -1$ 、0 である。 $b > 0$  では黄味が現れ、汚く感じる。また、L 値は 60 以上が明るさの点で好ましい。

【0021】本発明の PTT は、例えば、次の方法により製造することができる。すなわち、1, 3-プロパンジオール (1, 3-プロピレングリコール) を主とするグリコール成分とジメチルテレフタレートとを主とする二官能性カルボン酸の低級アルキルエステル成分とを反応せしめ、または、1, 3-プロパンジオールを主とするグリコール成分とテレフタル酸とを主とする二官能性カルボン酸成分とを反応せしめてポリプロピレンテレフタレートを製造するに際し、重合触媒としてチタン化合物及びマグネシウム化合物との共存で製造することができる。特にチタンに対するマグネシウムが 0.5 ~ 3 モル倍であるマグネシウム化合物の存在下、かつ熔融重合温度を 285℃未満で重合することにより製造できる。

【0022】本発明において用いられるグリコール成分としては、1, 3-プロパンジオールを主たる対象とするが、エチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ (オキシ) エチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリメチレングリコール等のアルキレングリコールの 1 種、または 2 種以上を混合してもよく、目的により任意に選ぶことができる。さらに少量のグリセリンのような多価アルコール成分を用いてもよい。また少量のエポキシ化合物を用いてもよい。

【0023】本発明において用いられる二官能性カルボン酸の低級アルキルエステル成分としては、ジメチルテレフタレートを主たる対象とするが、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族のジカルボン酸の低級アルキルエステル、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸の低級アルキルエステル、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸の低級アルキルエステルの 1 種、または 2 種以上を混合してもよく、目的により任意に選ぶことができる。本発明において用いられる二官能性カルボン酸成分としては、テレフタル酸を主たる対象とするが、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族のジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、シュウ酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸の 1 種、または 2 種以上を混合してもよく、目的により任意に選ぶことができる。又、少量のトリメリット酸のような三官能性以上のカルボン酸成分を用いてもよい。無水トリメリット酸のような酸無水物を少量使用してもよい。

【0024】低級アルキルエステル成分としては、メチ

ルエステルを主たる対象とするが、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル等の 1 種、または 2 種以上を混合してもよく、目的により任意に選ぶことができる。本発明の PTT は、通常 75 モル%以上の 1, 3-プロピレンテレフタレート結合を有しているものであり、好ましくは 80 モル%以上の 1, 3-プロピレンテレフタレート結合を有しているものであり、より好ましくは、90 モル%以上の 1, 3-プロピレンテレフタレート結合を有しているものである。

【0025】本発明において用いられるチタン化合物は、テトラアルキルチタネートが好ましく、具体的には、テトラ- $n$ -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ- $n$ -ブチルチタネート、テトラ- $t$ -ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート、あるいはこれらの混合チタネートである。これらのうち特にテトラ- $n$ -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ- $n$ -ブチルチタネートが好ましく、テトラ- $n$ -ブチルチタネートが最も好ましい。又、これらのチタン化合物の 2 種以上を併用して用いてもよい。

【0026】チタン化合物の添加量はチタン量として生成 PTT に対して 30 ~ 200 ppm、好ましくは 40 ~ 150 ppm、より好ましくは 50 ~ 130 ppm である。本発明においては、特許請求の範囲を満たす PTT を生成し得る限り、チタン化合物と他のどんな化合物を組み合わせて用いても良いが、その一例としてはマグネシウム化合物が挙げられる。そのマグネシウム化合物としては、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、磷酸水素マグネシウム等が挙げられ、特に重合速度や 1, 3-プロパンジオールへの溶解性 (異物生成) 等の点で酢酸マグネシウムが最も好ましい。

【0027】マグネシウムの量は金属の原子比、即ち、 $Mg/Ti$  の比で表して 0.1 ~ 1.0、好ましくは 0.5 ~ 3.0 である。 $Mg/Ti < 0.1$  の場合には、重合速度の向上が十分でなく、生成 PTT の末端 COOH 基の濃度が高く、かつ色調が悪化するので好ましくない。 $Mg/Ti > 1.0$  の場合には重合速度が同一金属量見合いで低下すると共に、生成 PTT の耐加水分解性や色調も悪化するので好ましくない。 $Mg/Ti$  比はより好ましくは 0.7 ~ 2.5、最も好ましくは 0.85 ~ 2.0 である。この場合、色調は  $Ti$  のみの場合よりも向上する。

【0028】熔融重合温度 (内温) は 285℃未満、特に熔融重合終了時 (末期) の内温を 285℃未満で行う。285℃を超える温度以上で行うと末端ビニル基が大幅に上昇し、更に重合度を高めたり、低ガス化や、低オリゴマー化のために固相重合を行なう場合、固相重合速度が低く、生産性が低下してしまう。熔融重合温度

は、好ましくは280℃未満、より好ましくは235℃以上275℃未満であり、245℃以上270℃未満が更に好ましく、最も好ましくは250℃以上265℃未満である。この場合、熔融重合速度が高いために増し仕込を行うことが可能となり、生産性の向上に寄与することができる。

【0029】本発明において1, 3-プロパンジオール成分を主とするアルキレングリコール（アルカンジオール）成分とジメチルテレフタレート成分を主とする二官能性カルボン酸の低級アルキルエステル成分とのエステル交換反応工程、または1, 3-プロパンジオール成分を主とするアルキレングリコール成分とテレフタル酸成分を主とする二官能性カルボン酸とのエステル化反応工程と、それに続く重縮合反応工程とを経由してPTTの製造を行うが、これらの反応条件は重合時の温度を除いて、特に限定されるものでなく、公知の反応条件がそのまま適用される。例えば、エステル交換反応時のアルキレングリコール成分／二官能性カルボン酸の低級アルキルエステル成分のモル比は2.0以下、好ましくは1.0～1.6とし、エステル交換反応として120～245℃、好ましくは140～240℃で、2～4時間行われる。また、直接エステル化の場合は、アルキレングリコール成分／二官能性カルボン酸成分のモル比は2.0以下、好ましくは1.6～2.2とし、エステル化反応として120～245℃、好ましくは140～240℃で2～4時間行われる。次いで重縮合反応として3 Torr以下の減圧下、210～285℃未満で、2～8時間行う条件等を採用することができる。重合度が増大する重合後期においては、攪拌によるシア発熱が伴うこともあるので設定温度は低めにして内温を285℃未満にすることが重要である。

【0030】チタン化合物の添加時期はエステル交換の開始時、エステル交換中、エステル交換後、重縮合時等ありうるが、エステル交換開始時と重縮合反応前に分割して添加するのが好ましい。チタン化合物に組み合わせて用いられるマグネシウム化合物等他の添加化合物の添加時期もエステル交換の開始時、エステル交換中、エステル交換後、重縮合時等ありうるが、エステル交換終了時、重合開始前に添加するのが重合活性及び色調等の点で好ましい。

【0031】例えば、アルキレングリコールとジメチルテレフタレートを主成分とする二官能性カルボン酸の低級アルキルエステルとのエステル交換反応の場合には、エステル交換触媒としてチタン化合物を使用し、エステル交換反応後、重縮合反応前にマグネシウム化合物の添加とチタン化合物の追添加をするのが好ましい。また、テレフタル酸を主成分とする二官能性カルボン酸とアルキレングリコールとのエステル化反応の場合には、重縮合反応時にチタン化合物とマグネシウム化合物を添加するのがよい。この場合、エステル化時又は重合時にT

i、Mg以外のスズ化合物や亜鉛化合物等を添加してもよいが、場合により色調を若干悪化させることがある。本発明における製造方法によると重合速度が従来法に比べて大幅に向上するので、仕込量を増量したりして更に生産性を向上することができる。一方仕込量を下げることとも可能となり、その結果、更にPTTの末端COOH基の濃度を下げることとも可能になり、色調もより良くなる。

【0032】その他、PTTの特性が損なわれない範囲において各種の添加剤、例えば熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。本発明のPTTは、熔融重合後、種々の用途に用いることができるし、また固相重合し、更に高品位となして用いることもできる。本発明のPTTは、射出成形を通じて成型品にすることも可能であるし、高粘度化してフィルムにすることも可能である。いずれの場合も熱安定性に優れているので、熔融時（成形時）に副反応が起こりにくく、できあがった成型品やフィルムは本発明の条件を満たさないPTTからの製品より性能のよいPTT製品が得られる。成型時に上に示した各種の添加剤の他に、ガラス繊維、炭素繊維、チタンウイスキー、マイカ、タルク、CaCO<sub>3</sub>、等の強化剤、増量剤を添加して成形してもよい。

【0033】本発明の特許請求の範囲の請求項1及び／又は請求項2に記載のPTTは、更に固相重合を行うと、固相重合速度が高いという特徴を有するだけでなく、固相重合したときの、COOH基の低下度合いが大きく、色調の悪化度合いが小さいという特徴を示す。固相重合は180℃～230℃、好ましくは190℃～230℃、さらに好ましくは200℃～220℃で行われる。固相重合速度を $\Delta IV / Hr$  [但し、 $\Delta IV = (\text{固相重合後の} IV) - (\text{熔融重合後の} IV)$ 、 $Hr = \text{固相重合時間}$ ] で表すと、210℃で行った場合0.040以上である。それ以下では生産性が向上せず好ましくない。末端COOH基や末端ビニル基が多いと固相重合性が低下する。

【0034】固相重合は不活性気体雰囲気下で行ってもよいし、減圧下で行ってもよい。副生ガスの除去等を考えると減圧下が好ましい。減圧下で行う場合、圧力は3 mmHg以下、好ましくは1 mmHg以下である。本発明のポリプロピレンテレフタレートにおけるXAFSの測定、解析方法、末端ビニル基、固有粘度IV、末端カルボキシル基及び色調は以下の方法に基づき実施した。

【0035】(1) XAFSの測定、解析方法  
XAFSのXANESのスペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構、放射光実験施設ビームライン12C (BL12C) の蛍光XAFS測定装置で実施した。分光結晶は、Si (111) 2結晶タイプを用い、入射X線強度 $I_0$ は、混合ガスHe/N<sub>2</sub>=70/30を封入した17 cmのイオンチェンバー、蛍光X線強度I



fは、Arガスを使用した蛍光XAFS測定用チェンバー（通称ライトルディテクター）を用いて測定した。

【0036】解析は、得られたスペクトル $I_f/I_o$ の吸収端前領域（平坦なプリエッジ領域）に対してビクトリーンまたはマックマスターの計算式を用いて最小2乗フィッティングを行い、それを外挿することによってバックグラウンドを差し引いた後、微分を行う。Ti金属のXANESスペクトルの微分の最大値におけるエネルギー値を4.9645keVと定めて校正した。この校正済みのスペクトルに関し次の解析を施した。

① TiのK吸収端ジャンプ高さが等しくなるように規格化し、プリエッジピーク（4.965～4.972keV付近）に低エネルギー側で近接した平坦な4.955～4.965keVのバックグラウンド領域を最小自乗法で直線近似（直線L）し、その主プリエッジピークの最高位置の縦軸成分と、直線Lの同一エネルギーにおける縦軸成分との差を、ジャンプ高さで割った値をR<sub>1</sub>として求めた。

② その微分形の4.977～4.983keV付近の最大ピークのエネルギー値E<sub>0</sub>（TiのK吸収端のエネルギー値）を求めた。

#### 【0037】（2） 末端ビニル基

PTTポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール/重水素化クロロホルム＝3/7（vol比）に溶解し、400MHz <sup>1</sup>H-NMRで測定した値であり、1×10<sup>6</sup>g（トン）当たりのビニル基当量である。

#### （3） 固有粘度IV

PTTポリマーをフェノール/テトラクロロエタン（1：1重量比）中、30℃で測定した溶液粘度から求めたものである。

#### 【0038】（4） 末端カルボキシル基[COOH]

PTTポリマーをベンジルアルコールに溶解し0.1N NaOHにて滴定した値であり、1×10<sup>6</sup>g当たりのカルボキシル基当量である。

#### （5） 色調

PTTポリマーの円柱状チップサンプルを用い、日本電色工業（株）製測色色差計（Z-1001P型）を用いてL値、a値、b値を測定した。

#### 【0039】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるものは、「重量部」を表す。熔融重合性は、熔融重合後のIVを熔融重合時間（Hr）で割った値で、熔融重合速度IV/Hrで示した。

【0040】固相重合性は、210℃、0.4mmH

g、8時間の固相重合後のIVを測定し、〔（固相重合後のIV）－（熔融重合後のIV）〕を固相重合時間（8時間）で割った値として、 $\Delta IV/Hr$ で示した。

耐加水分解性の評価は、プレッシャークッカー装置にPTTポリマーを入れ、120℃の加湿下（ゲージ圧：1.1kg/cm<sup>2</sup>）で96時間処理（PCT処理）を行った後IVを測定し、IVの保持率（96時間後のIVを処理前のIVで割ったもの）で行った。

【0041】熱安定性の評価は、枝付き試験管にPTTを入れ、N<sub>2</sub>下250℃で1時間処理（熔融熱安定性テスト）した後、そのIV及び末端COOH基を測定し、処理前のPTTのIV及び末端COOH基と対比した。IVの保持率〔（処理後のIV）／（処理前のIV）×100〕と末端COOH基数の差 $\Delta COOH$ 〔（処理前のCOOH数）－（処理後のCOOH数）〕により評価した。

#### 【0042】実施例1

ジメチルテレフタレート141.2重量部、1,3-プロパンジオール83.0重量部にテトラブチルチタネート0.0247重量部を加え、150℃から220℃で3時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了時に、酢酸マグネシウム・四水塩0.0466重量部を1,3-プロパンジオールに溶解して添加し、引き続きテトラブチルチタネート0.0494重量部を添加し、重縮合反応にはいった。マグネシウムとチタンの金属としてのモル比、Mg/Ti比は1.0とした。

【0043】重縮合反応は常圧から1Torrまで85分かけて徐々に減圧し、同時に所定の重合温度255℃まで昇温し、以降所定重合温度、1Torrで継続し、所定の搅拌トルクに到達した時点で反応を終了し、PTTポリマーを取り出した。その際の重合時間、得られたPTTポリマーの固有粘度、色調、末端基（カルボキシル基、OH基、ビニル基）、耐加水分解性を測定した。また、得られたPTTポリマーを210℃、減圧下（1Torr以下）で8時間固相重合を行い、得られたポリマーのIV値を測定し、固相重合速度として $\Delta IV/Hr$ で示した。結果を表-1に示した。

#### 【0044】比較例1

実施例1において酢酸マグネシウム・四水塩を添加しない以外は実施例1と同様の反応を行ないPTTポリマーを得た。実施例1と同様にして得られたポリマーの各物性を測定し、その結果を表-1に示した。実施例1及び比較例1のXAFSの測定結果を示すチャートを図-1及び図-2に示す。

#### 【0045】

【表1】



表 - 1

	実施例 1	比較例 1
Mg/Ti モル比	1.0	Tiのみ
重合温度 : °C	255	255
重合時間 (hr:min)	3:35	4:19
固有粘度 IV (dl/g)	0.804	0.803
熔融重合速度 (IV/hr)	0.224	0.186
L 値	65.5	58.5
a 値	-0.5	0.9
b 値	-1.5	2.2
COOH基 (eq/ton) ①	13	50
OH基 (eq/ton)	110	59
ビニル基 (eq/ton)	2	13
熔融熱安定性テスト後 IV (dl/g)	0.553	0.313
IV 保持率 (%)	68.8	39.0
熔融熱安定性テスト後 末端COOH基 (eq/ton) ②	18	65
$\Delta$ COOH基 (②-①)	5	15
PCT 処理後 IV (dl/g)	0.545	0.313
IV 保持率 (%)	67.8	39.0
固相重合後 IV (dl/g)	1.216	1.070
固相重合時間 (hr:min)	8:00	8:00
固相重合速度 ( $\Delta$ IV/hr)	0.0515	0.0334

## 【0046】

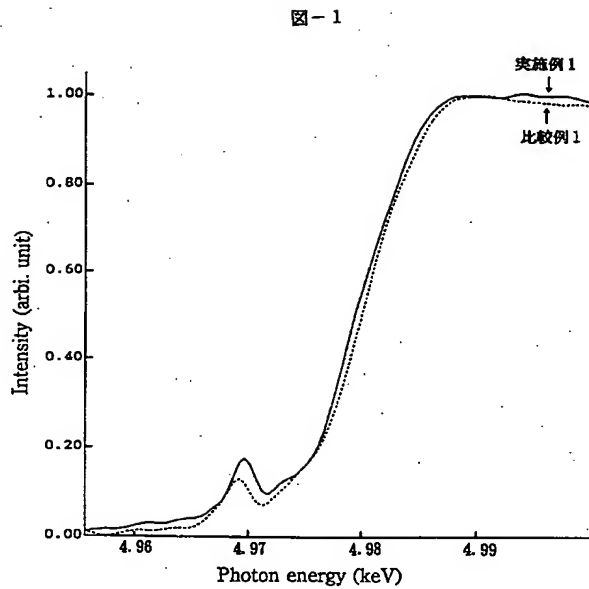
【発明の効果】本発明のポリプロピレンテレフタレートは、耐加水分解性及熱安定性に優れるため、それを用いた成形後の製品の耐加水分解性及熱安定性が優れているので、高湿度下や高温下で使用される電気・電子材料や、自動車部品等に好適である。又、固相重合性に優れるので、生産性が向上し、コストダウンに寄与する。更に、固相重合後のPTTは色調変化が少ないため、固相重合を長時間行うことにより、低ガス化や低オリゴマー化を図ることも可能であり、加えて末端COOH基数が大きく減少するので、固相重合後のPTTはさらに耐加水分解性が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

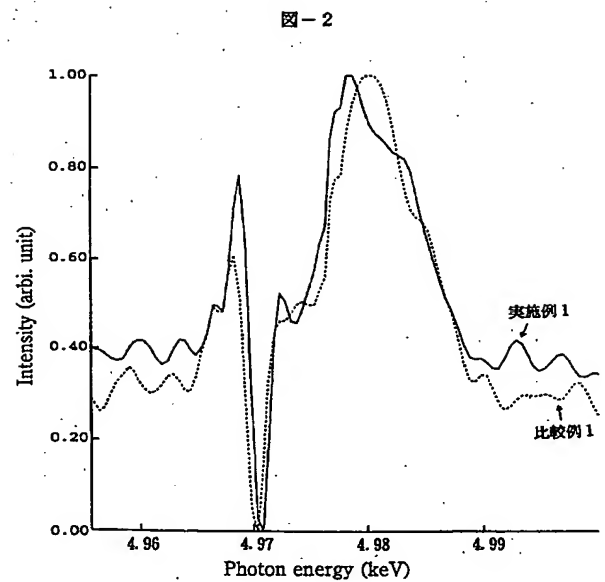
30 【図1】 実施例1、比較例1のポリプロピレンテレフタレートについてのX線吸収微細構造のうちのX線近吸収端構造のスペクトルにおいて、バックグラウンドを差し引いた後、TiのK吸収端ジャンプ高さが等しくなるように規格化したチャート図であり、 $R_{1A}/R_{1B}=1.22$ 、 $r_{1A}/r_{1B}=1.33$ である。図中、実線は実施例1を、点線は比較例1を表す。

40 【図2】 実施例1、比較例1のポリプロピレンテレフタレートについてのX線吸収端微細構造のうちのX線近吸収端構造のスペクトルにおいて、バックグラウンドを差し引いた後、1階微分したときのチャート図であり、図中 $E_{0A}=E_{0B}-1.6$  (eV) である。図中、実線は実施例1を、点線は比較例1を表す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 濱野 俊之  
 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株  
 式会社四日市事業所内  
 (72)発明者 小野 恭  
 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株  
 式会社四日市事業所内

F ターム(参考) 4J002 CF051 EC076  
 4J029 AA03 AB01 AC01 AD01 AD02  
 AD03 AD10 AE01 AE03 BA04  
 CB06A HA01 HB01 HB03A  
 JA091 JA261 JB131 JB171  
 JF131 JF321 KB02 KD01  
 KD05 KE02 KE03 KE05 KE12  
 KF07 KF09